

バナジウム, クロム, マンガン化合物のEC壊変およびX線励起によるKX線スペクトルの化学状態による影響

著者	玉木 洋一
号	630
発行年	1980
URL	http://hdl.handle.net/10097/24326

氏名・（本籍）	たま き よう いち 玉 木 洋 一
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 630 号
学位授与年月日	昭和55年2月27日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和47年3月 東北大学大学院理学研究科 （修士課程）化学専攻修了
学位論文題目	バナジウム、クロム、マンガン化合物のEC壊変およびX線励起によるKX線スペクトルの化学状態による影響
論文審査委員	（主査） 教 授 塩 川 孝 信 教 授 鈴 木 信 男 教 授 斎 藤 一 夫

論 文 目 次

- 第1章 緒 論
- 第2章 実験方法
- 第3章 EC壊変による $K\alpha/K\beta$ 強度比への化学状態の影響
- 第4章 X線励起による $K\alpha/K\beta$ 強度比への化学状態の影響
- 第5章 分光結晶を用いたX線分析装置によって得られるKX線スペクトルへの化学状態の影響
- 第6章 X線状態分析の固相系ホットアトム化学への応用（X線測定によるクロム酸カリウム中の ^{51}Cr の化学状態の非破壊分析）
- 第7章 総 括

論文内容要旨

第1章 緒 論

内殻電離に伴って放出される特性X線はX線を放出する元素の化学的、物理的状态の違いにより、そのX線スペクトルが変化を受けることが既に1980年代から知られており、多くの研究が行なわれてきている。

X線スペクトルの変化の要因は原子価電子の配置の変化、他の原子との結合状態の変化によるものであり、X線スペクトルの解析によって、原子価殻の電子状態についての知見が得られるものと期待される。

この様なX線を利用した状態の分析(X線状態分析)はBragg spectrometerとも呼ばれる波長分散型X線分析装置によって行なわれてきた。一方、半導体検出器の実用化により、X線測定は容易になり、分解能はやや劣るが極めて簡便であるSi(Li)検出器の使用により、X線分析の利用範囲が一層広がっている。この検出器を用いたX線状態分析は特性X線間の相対強度の変化を求めることにより可能であると思われる。

本研究ではSi(Li)検出器を用いたKX線スペクトルによる状態分析について $K\alpha/K\beta$ 強度比を求めることにより基礎的な検討を行なう。 $K\alpha$ 線と $K\beta$ 線との強度比を求めることにより状態分析を行なう研究は初めての試みである。対象元素は広い範囲の酸化状態で安定な化合物が存在するバナジウム、クロム、マンガンである。また内殻電離の方法としてEC壊変とX線励起とを用いた。EC壊変核種は ^{51}Cr 、 ^{54}Mn である。EC壊変に伴ない娘核の放出するX線により状態分析を行なう研究はこれまで行なわれていない。

また、これらの化合物についてBragg spectrometerによるX線の測定を行ない、 $K\alpha/K\beta$ 強度比の変化の起源を検討すると共に、各成分ピークの遷移過程の帰属を検討する。

さらに、化合物の違いによる $K\alpha/K\beta$ 強度比の変化の結果に基づき、固相内での ^{51}Cr の化学種について非破壊で推定することを試みる。

第2章 実験方法

RI標識化合物、X線励起に用いる化合物から測定試料を調製する方法を述べ、Si(Li)検出器による実験方法について述べた。計数効率、分解能等を求め、スペクトルデータの解析方法、 $K\alpha/K\beta$ 強度比の吸収補正の方法を確立した。

また、新たに自作した真空Bragg spectrometerの構成、これを用いた実験方法について述べた。さらに、得られたX線スペクトルの電算機による解析方法を確立した。

第3章 EC壊変による $K\alpha/K\beta$ 強度比への化学状態の影響

14種類の ^{51}Cr 、 ^{54}Mn 標識化合物の娘核 ^{51}V 、 ^{54}Cr から放出されるX線の $K\alpha/K\beta$ 強度比を求めた。実験誤差は±1.6%以下であった。実験値は種々の吸収補正等を適切に行なうことができ、化合物の違いによる強度比の変化を考察できることを確認した。

実験より、中心金属原子の結合状態により、 $K\alpha/K\beta$ 強度比は大きく変化する(約15%)結果を得た。この変化は同じ酸化数の化合物によっても違いがみられるが、大きな傾向としては、中心金属原子の酸化数の増加と共に $K\alpha/K\beta$ 強度比が減少する結果となった。また、 ^{51}Cr 標識化合物に比べ ^{54}Mn 標識化合物はその変化が小さい結果を得た。

第4章 X線励起による $K\alpha/K\beta$ 強度比への化学状態の影響

Si(Li)検出器を用いたX線励起による $K\alpha/K\beta$ 強度比の測定ではバナジウム、クロム、マンガンの種々の化合物について実験を行なった。

X線励起における酸化数の違いによる強度比の変化はEC壊変と同様、酸化数の増加に伴って強度比は小さくなる結果を得た。この変化の大きさは元素によって異なり、

$$V \text{ 化合物} > ^{51}\text{Cr 化合物} > \text{Cr 化合物} > ^{54}\text{Mn 化合物} > \text{Mn 化合物}$$

となり、マンガン化合物ではほとんど変化はみられなかった。

この結果より、EC壊変によって生成する娘核種の化学状態は親核種の化学状態を残した状態にあることが確かめられた。しかし、強度比の値は壊変後の化合物に対応するX線励起による値より小さく、内殻電離の方法の違いにより、最外殻の電子の再配列の仕方が異なると考えられ、その機構についてはさらに検討が必要である。

第5章 分光結晶を用いたX線分析装置によって得られるKX線スペクトルへの化学状態の影響

Bragg spectrometerを用いたX線励起によるKX線の測定を種々のクロム、マンガン化合物について行ない、KX線スペクトルのケミカルシフトを観測した。

$K\alpha$ 線スペクトルでは実験誤差の範囲内ではケミカルシフトを見いだすことはできなかった。

$K\beta$ 線スペクトルでは、 $K\beta_{1,3}$ 、 $K\beta'$ 、 $K\beta_{2,5}$ 、 $K\beta''$ の成分ピークがスペクトル解析によって分離できた。ピークエネルギーのシフトに関しては、 $K\beta_{1,3}$ ピークは酸化数の増加と共に低エネルギー側へ、 $K\beta_{2,5}$ ピークは高エネルギー側へシフトする結果を得、これまでなされている報告と良く一致した。

各成分ピークの相対的な強度比の化合物による変化は、 $K\beta'$ ピークについては酸化数の増加に伴って減少し、 $K\beta_{1,3}$ 、 $K\beta_{2,5}$ 、 $K\beta''$ ピークについては増加する結果を得た。非図表線である $K\beta'$ ピークの起源については1s電子と3d軌道の不対電子との交換相互作用によるものであると考え

られているが、不対電子のない化合物においても $K\beta'$ ピークが存在し、またその相対的な強度比も理論値とは一致しない結果となり、理論的考察の進展が望まれる。 $K\beta_{2,5}$ 、 $K\beta''$ の起源に関しては、分子イオンの対称性のよい CrO_4^{2-} 、 MnO_4^- 、 $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6^{3-}$ イオンについて分子軌道法による解釈を行なった。 CrO_4^{2-} 、 MnO_4^- については、 $K\beta''$ ピークは $4t_2 \rightarrow 1a_1$ 遷移に、 $K\beta_{2,5}$ ピークは $5t_2 \rightarrow 1a_1$ 、 $6t_2 \rightarrow 1a_1$ 遷移にそれぞれ帰属させることができるとの結論を得た。しかし、 $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{O})_6^{3-}$ イオンについては実験値を十分に説明することはできなかった。

Si(Li) 検出器によって測定された $K\beta/K\alpha$ 強度比の変化の原因は Bragg spectrometer によって実験的に確かめられ、強度比の酸化数に伴う増加は $K\beta_{2,5}$ 、 $K\beta''$ ピークの増加によるものであると結論づけられた。また、 $K\beta_{1,3}$ の変化と $K\beta'$ の変化とは相補的なものであることも明らかになった。このことから、マンガン化合物の強度比がほとんど変化しないという結果は見かけ上のものであり、内殻軌道間の遷移である $3p \rightarrow 1s$ 遷移が最外殻の電子状態によってその遷移確率も変化するという興味深い結果が得られた。

^{51}Cr 標識金属クロムの Bragg spectrometer による K X 線スペクトルの測定を行なった。しかし、測定結果はバックグラウンドが高く、各成分ピークについての検討は行なえなかった。

第 6 章 X 線状態分析の固相系ホットアトム化学への応用 (X 線測定によるクロム酸カリウム中の ^{51}Cr の化学状態の非破壊分析)

$K\alpha/K\beta$ 強度比の値の変化から状態分析が可能であることに基づいて、固相系クロム酸カリウムのホットアトム化学にこの方法を応用した。

$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)$ 反応、 $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ のクロム酸カリウム中へのドーピングの 2 つの系についての結果では、湿式分離操作による化学種の分布と $K\alpha/K\beta$ 強度比の変化とは良い対応を示し、固相内での ^{51}Cr の結合状態について貴重な知見が得られた。

第 7 章 総 括

本研究により以下のことが明らかになった。

1) バナジウム、クロム、マンガン化合物の $K\alpha/K\beta$ 強度比は EC 壊変、X 線励起とも化合物によって変化し、その変化は大きな傾向としてこれら金属原子の酸化数の増加により、その強度比が減少することが初めて見い出された。

2) しかし、同じ酸化数の化合物における強度比の違い、内殻電離の方法の違い等、中心金属原子の結合状態との関連については、今後さらに検討を必要とする。

3) Bragg spectrometer を用いた同様の化合物についての実験により $K\alpha/K\beta$ 強度比の変化の原因は主として $K\beta_{2,5}$ 、 $K\beta''$ ピークであることが明らかになった。

4) Si(Li) 検出器を用いた X 線スペクトルの測定によって、固体のままで、非破壊状態分析

が可能であることが明らかになった。この新しい方法では、 RI 標識化合物については弱い放射能 ($\approx 0.1 \mu\text{Ci}$) で実験を行なうことができ、また従来の Bragg spectrometer に比べて非常に簡易に行なえる利点をもっており、他の広い元素への適用が期待される。

以上の様に本研究によって X 線スペクトルの変化から、その化学状態についての知見を得ることができた。しかし、種々の解決すべき問題もあり、今後さらに実験的にも理論的にも検討を進めてゆく必要がある。

論文審査の結果の要旨

内殻電離に伴って放出される特性X線は元素の化学的・物理的状态によってそのX線のスペクトルが変化を受けることは従来知られていることであるが、玉木は従来使われてきた波長分散型X線分析装置の他、簡便に使用し得るSi(Li)検出器を用いて研究を行なった。

^{51}Cr 、 ^{54}Mn のEC壊変(電子捕獲)により生ずる内殻電離から発生するX線の $K\alpha/K\beta$ の強度比が中心原子の結合状態により変化し、酸化数を異にする場合その変化の度合は15%にも及ぶことをはじめて明らかにした。中心金属原子の酸化数の増加と共に $K\alpha/K\beta$ 強度比は減少する。

^{51}Cr の標識化合物に比べ ^{54}Mn 標識化合物ではその変化が小さいことを明らかにした。この実験事実を確認するためにV、Cr、Mnの種々の化合物についてX線励起による $K\alpha/K\beta$ 強度比を測定し、全く同様な結果を得た。

次いでこれらの事実を詳細に検討するために波長分散型X線分析装置を用いてKX線の内容を詳細に検討した。 $K\alpha$ 線スペクトルは化学的状态の範囲内では変化がなかったが、 $K\beta$ 線の酸化数に伴う増加は $K\beta_{2,5}$ および $K\beta''$ ピークの増加によるものであると結論された。またマンガ化合物の $K\alpha/K\beta$ 強度比がほとんど変化しないのは見かけのもので内殻軌道間の遷移が最外殻の電子状態によってその遷移確率も変化するという興味深い事実を見出した。これらの関係を用いて固相ホットアトム化学の初期状態のX線測定による推定を行なっている。

以上の様に本研究によってX線スペクトルの変化から、その化学的状态についての興味深い知見を明らかにし、玉木洋一は自立して研究を行う十分な能力あるものと認め、本論文を理学博士の論文として合格であると認めた。